

ポゾラン類

山崎寛司*

まえがき

ポゾランは、土木学会コンクリート標準示方書によれば“それ自体に水硬性はないがコンクリート中の水に溶けている水酸化カルシウムと常温で徐々に反応して不溶性の化合物をつくるようなシリカ質物質を含んだ微粉状態の材料をいう”と定義されている。

ポゾランの語源がイタリアの火山灰産地の地名 Puzzoli に由来し、それが古代ローマの建造物に使用されたことはよく知られている。このようにポゾランがきわめて古い歴史をもつものであり、その特性と効果について多くの研究がなされているにもかかわらずポゾランの持つ効果に関する本質的な理解はあいまいな点が多く、経験的な類推や常識的解釈がなされていた面が多かった。たとえば、ポゾラン反応の機構や、その反応がコンクリートの物性におよぼす効果の程度などは、ポルトランドセメントにおける水和反応およびその凝結硬化との関係の研究などの進展にくらべればはなはだしく遅れていたといえる。

このような状態にあった理由として、ポゾランがほとんど天然産のものであり、その成因、産出状態が区々であり、物理的・化学的性質が多様で、一般的に取り扱うことが困難であったことがあげられよう。また、ポゾラン反応そのものが長期にわたってきわめて徐々に進行される反応であること、反応生成物を分離抽出することが困難であること、物理的効果と化学的効果とを分離することが困難であること、などが基礎的解明を妨げていたと考えられる。もう一つの理由として、ポルトランドセメントの発明以来、ポゾランが主としてポルトランドセメントの代用品としての性格をもって使用され、コンクリートの性質を工事の目的に合致させるとい

う混和材料を使用する上での積極的意義に欠けることがあったことが考えられる。

1940年代に至ってフライアッシュがポゾランとして使用されはじめ、アメリカ開拓局によって Hungry Horse ダムに使用されて効果を認められてから、ダムのマスコンクリートに積極的な意義をもって使用されるようになり、その実用面の研究と効果の本質を知るための基礎的研究とが集中的に行なわれ、したがってポゾランに関する一般的理解も急速に深められた。以下にポゾランに関するいくつかの知見について述べてみたい。

ポゾラン効果

ポゾランは、その性質として水分の存在の下でその構成成分が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と化合して水和物(硬化物)をつくるという点では共通しているが、その反応性は、その産出状態、成分、鉱物学的性質、粉末度や表面形状などの物理的性質、等によって著しく相違する。天然ポゾランはもちろん、フライアッシュでも石炭の品質、燃焼方法、採取方法、等によって反応性(活性)の程度が異なる。

すでに述べた定義にも示されるように、ポゾランと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とが結合するという立場からは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応する SiO_2 が重要であるが、 Al_2O_3 も忘れてはならない成分である。 SiO_2 と Al_2O_3 とはポゾランの成分の大部分を占め、その $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との共存下における反応はそれぞれ独立して取扱うことができないとされている。 Al_2O_3 の少ない場合、ガラス質の SiO_2 を含むものでも硬化体の強度増加という立場からは効果が少ないことも示されている。ポゾラン中の Fe_2O_3 やアルカリ(K_2O , Na_2O) などの少量物質の影響についていくつかの研究が発表されているが、化学反応の面で十分な解明はまだなされていない。

鉱物学的構造についていえば、ゼオライト構造をもつもの—たとえば zeolitic tuff—が最も活性が高く、ついでガラス質の多いものほど活性が高い。結晶構造をもつもの—たとえば石英やムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)—は常温ではほとんど反応性をもたない。

同じ化学成分が結晶質となるかガラス質となるかは、溶融または半熔融状態からの冷却の条件によって異なる。化学成分が近似しているのにポゾラン活性が著しく相違することがあるのは当然であろう。また、粘土、頁岩、軽石粉砕物をか焼してポゾラン活性を与えることも、鉱物学的性質の転換をはかるものである。

ポゾラン活性において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と接触する表面積の

* 工博 日本セメント株式会社研究所主任研究員

大きさ・粉末度、粒子形状、粒子表面状態が重要である。ポルトランドセメントとポゾランとを用いたモルタルまたはコンクリートにおいて、ポゾラン反応によっておこる硬化体の強度の変化は、ポゾラン中のガラス質の比表面積—ガラス量×比表面積—と相関があることが示されている。

ペースト中でのポゾランとポルトランドセメントとの反応によってできる物質は、ポルトランドセメントの水和生成物とほぼ同じのものであり、区別することができない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とポゾランとの混合物をいろいろの方法で分析した結果でもそのことが実証されている。すなわち、多くの研究は、ポゾラン反応によりトパーモライトタイプのカルシウムシリケート水和物— $\text{CSH}(\text{I})$ 、 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ —や C_4AH_{13} 、 C_3AH_6 、 $\text{C}_2\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2$ (セメントパチルス) などの生成を指摘している。

しかし、一般のポゾランにおいては、常温におけるポゾラン反応の進行はきわめて緩慢であり、 SiO_2 、または Al_2O_3 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との反応だけを過大に評価してはならない。ポゾラン反応によるとみられる強度などの硬化

体物性の変化は材令 14 日頃からみられるが、初期の反応生成物はセメントパチルスが多いことも示されている (図-1)。

また、図-2 にみられるようなポゾラン反応によるとみられるポゾラン粒子周囲の反応リングは、材令 2 年でようやく認められ、その厚さはフライアッシュにおいてわずかに 1μ 程度にすぎない。

ポゾラン反応生成物がわずかであっても、強度その他の物性の向上が著しいのは、初期材令におけるポゾラン粒子とセメント水和物との結合が比較的ルーズであるのに、わずかのポゾラン反応でもポゾラン粒子とセメント水和物との結合が生じ、ポゾラン粒子がセメント水和物と一体化することによって強度の著しい増進がみられるものと考えられる。

したがってポゾランの使用によるエフロレッセンスの減少や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ やアルカリの溶出防止(アク止め作用)などの効果は、ポゾラン反応に起因するというよりは、そのほとんどがペーストの組織の変化など物理的効果に負うところが大きいものと考えられる。

図-1 硬化セメントペースト中のフライアッシュ粒子の電子顕微鏡写真
材令 42 日 (フライアッシュ粒子表面の針状結晶はセメントパチルスと推定される)

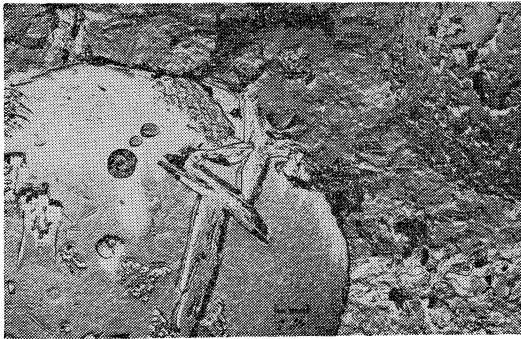
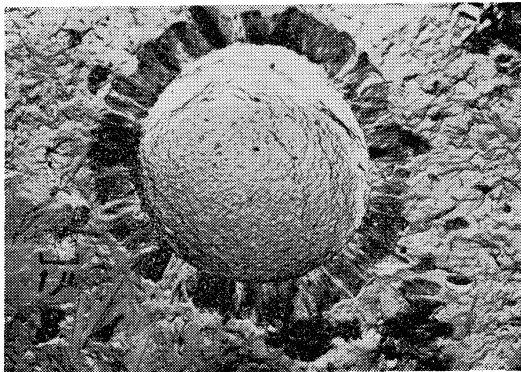


図-2 硬化セメントペースト中のフライアッシュ粒子の電子顕微鏡写真
材令 2 年 (フライアッシュ粒子周辺にポゾラン反応によって生成したリングがみられる)

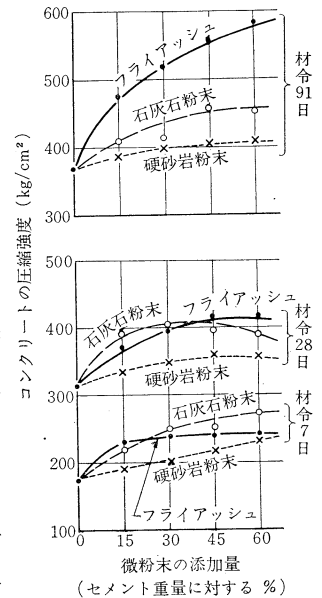


微粉末効果

単位セメント量を一定として、ポゾランを添加する—細骨材の一部とおきかえる—と、単位水量が著しく増加しない限りコンクリートの強度は増加する (図-3)。

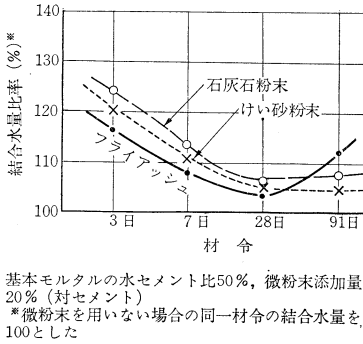
この現象はポゾランの化学反応による効果と見誤られやすい。しかし、この現象はポゾラン反応のほとんどおこらない初期材令からみられること、ポゾラン活性をもたない岩石粉末を同様に添加した場合にも共通して起こること、などから考えてポゾラン効果と区別されるものである。筆者はこの点について基礎的に研究し、鉱物質微粉末を用いると、そ

図-3 微粉末添加量とコンクリートの圧縮強度との関係



(注) 単位セメント量を 290 kg/m^3 に保ち、微粉末を添加 (砂の一部とおきかえ) し、スランプを等しくした。単位水量はフライアッシュの場合減少し、石灰石粉末の場合ほとんど変化せず、硬砂岩粉末の場合増加した

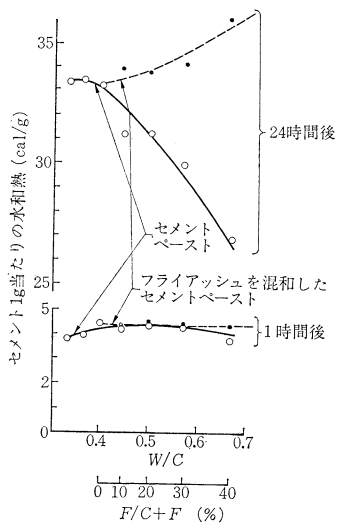
図-4 微粉末を用いたモルタル中のセメント
1g 当りの結合水量比率



の微粉末が化学的に不活性なものであるが、強度の増加分に相当するセメント1g当りの非揮発性水分(結合水)の増加が認められること、すなわち、鉱物質微粉末を用いるとセメントの水和量が增大することをたしかめた(図-4)。そして、その理由について、セメント粒子によって構成されるブロック構造(セメント粒子の連鎖によってつくられる鳥の羽毛のような構造)の中に鉱物質微粉末が進入することによって、セメント粒子周辺の水和物を析出しうるスペースが増加することにより、セメントの水和量が増加するのであろうと推論した。このように、鉱物質微粉末による初期材令からのセメントの水和量の増加およびそれに伴う強度の増加の効果について、国分教授は微粉末効果と名付けられた。

川田らは、フライアッシュを用いたセメントペーストの初期水和熱について実験し、フライアッシュを用いないセメントペーストの24時間の水和熱は水セメント

図-5 セメントペーストおよびフライアッシュを混和したペーストの水和熱試験結果



比が大きくなるほど低くなるが、水セメントフライアッシュ比(W/C+F)を一定に保ちながらセメントの一部をフライアッシュで置き換えたペーストにおけるセメント1g当たりの水和熱はフライアッシュの増加とともに高くなることを明らかにした。なお1時間後における水和熱がフライアッシュに関係なく一定であること、その他の実験から、フライアッシュの水溶性成分がセメントの初期水和熱におよぼす影響は無視できる程度であることも示した。このことは微粉末効果の推論の妥当性を立証するものである。

ダムやコンクリートのように、材令91日以後の長期強度を基準にしてコンクリートの配合を決める場合には、ポゾランをセメントの一部とおきかえて用い、初期の硬化熱の低減をはかるとともに、ポゾラン効果による長期強度を確保するようなポゾランの使用方法が選ばれる。

しかし、一般の構造物で、材令28日の強度をもととしてコンクリートの配合を定める場合には、微粉末効果を利用して、セメントの一部をポゾランでおきかえるとともに、細骨材の一部もポゾランでおきかえて材令28日の強度を確保し、ブリージングを減らし、水密性を改善するとともに、長期強度の向上を期待するような使用方法をとることができる。

ポゾランの利用

ポゾランは天然ポゾランと人工ポゾランとに分けられ、前者には火山灰、けい藻土、けい酸白土、トラス、などがあり、後者には、粘土、けつ岩、軽石粉砕物などの力焼したものおよびフライアッシュがあげられる。

わが国では、ポゾランとしてフライアッシュが最も一般に用いられ、ダムやコンクリートをはじめとして多くの構造物に用いられ、またフライアッシュセメントの混合材としても使用されている。フライアッシュに関する基礎および応用面の研究もきわめて多い。

ダムやコンクリートにセメントの一部をフライアッシュでおきかえて用い、コンクリートのワーカビリティを改善し、初期材令の水和熱を低減し、長期材令の強度および水密性を改善することは、今日ではきわめて一般的になっている。

海水に接する構造物、汚水や侵食性の水に接する構造物にもフライアッシュの使用が推奨されている。ポゾランがコンクリートの化学的侵食にたいする耐久性を向上させる理由として、コンクリート中の可溶成分であり化学反応をおこしやすいCa(OH)₂がポゾランと反応して不溶性になるためであると説明されている。不溶性化合

物の生成ももちろんであるが、ブリージングの減少やさきに述べた微粉末効果も耐久性の改善にかなりの寄与をしているものと考えられる。

一般の構造物では、主として微粉末効果を利用し、単位水量の低減、ブリージングの減少、水密性の確保、長期強度の改善などとあわせ経済性をえるために用いられることが多い。この場合、フライアッシュは他のポズランと異なり、コンクリートの乾燥による収縮の低減に効果のあることも知られている。

フライアッシュを用いるコンクリートにおいて、材令28日の強度を基準として配合設計をし、フライアッシュをセメントの一部とおきかえるとともに、細骨材の一部とおきかえて用いる場合、水和熱は基本としたフライアッシュを用いないコンクリートとほぼ等しい値を示す。

わが国におけるフライアッシュ以外のポズランの使用はきわめて限られており、シリカセメントの混合材として天然ポズランが用いられるほかは、ブリージング防止材、粉末状の防水剤としてポズラン状物質がわずかに使用されているにすぎない。

火山灰、けいそう土、凝灰岩粉砕物などが時代の流れの中で混和材またはセメント混合材として研究されたこともあったが、現在あまり省みられなくなったのは、わが国の天然ポズランでポラゾン活性の高いものが少ないこと、粒子形状その他の面でコンクリートに用いた場合単位水量の増加が著しく、微粉末効果が水の増加によって打消されてしまい、強度低下をきたすこと、フライアッシュの普及により、天然ポズランにフライアッシュに勝る性能を見出しえなくなったこと、などが考えられる。

市販されている微粉末を主体とする防水材料の中にポズラン類がかなりみられる。フライアッシュをセメントの一部とおきかえて用いる場合、長期材令における水密性が改善されることは吉越博士や村田博士によって明らかにされている。このような効果は主としてポズラン反応生成物による効果と思われる。しかし、一般の断面の薄い短期間で養生を止めてしまう構造物において、ポズラン効果による水密性の改善を著しく期待することは困難であろう。微粉末防水材料による水密性の改善は、むしろ微粉末によるブリージングの改善と、さきに述べた微粉

末効果によるものと考えるのがよい。一般の場合、水密性の改善はブリージングの低減、水セメント比の減少、十分な養生、ひびわれの防止によって達せられるものであって、ポズラン質物質を防水材料として用いるかどうかは、その材料の水密性改善の効果、AE剤や減水剤の使用の可否、単位セメント量の増加の効果などを、水密性以外の耐久性、体積変化などの性質の変化と考え合わせて検討し、さらに経済性をみきわめた上で決めるのがよい。

ポズランによるエフロレッセンスの防止や溶出成分の低減（アク止め）は、すでに述べたようにポズラン効果というよりは多分にブリージング減少による効果と考えられるので、AE剤や減水剤などの使用や養生方法の改善などの手段と比較して検討するのがよいと考える。

む す び

混和材としてのポズランは、ダムのマスコンクリートにおける場合のように、工事の目的に適合した積極的意義をもって使用される以外は、歴史的にみて代用品としての考え方が強かったように考えられる。また、ポズランが天然産のものをほとんど工業的加工を経ずに利用すること、工業廃棄物を利用することなどの立場から、産地、産状などによって物理的、化学的性質に著しい相違がみられ、したがってコンクリートおよびその効果の程度には著しい相違がみられる。ポズランの使用に当たっては、その使用目的を明確にし、個々のポズランについてその効果の程度を確認するとともに、コンクリートの諸般の性質におよぼす影響もたしかめて総合的に判断することが必要である。

セメントの品質が向上し、その生産の合理化が進んで廉価に供給されるようになるとともに、AE剤、減水剤などの有効な混和剤が出現し、それらの効果が確認されて広く使用されてきている現状では、一般的にいつてフライアッシュを除いてポズランの混和材としての意義はうすれてきているように思われる。今後は、ポズランの定義の枠の外に目を向け、ポズランの研究において得られた成果を基礎として、高炉スラグの利用や砕石砕砂生産に伴ってできる岩石粉の積極的利用などの方向に研究の進展することが期待される。